



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 42 34 405 A 1**

⑥1 Int. Cl.⁵:
A 61 K 7/06
A 61 K 7/075
A 61 K 7/08
A 61 K 7/13
A 61 K 7/09

②1 Aktenzeichen: P 42 34 405.0
②2 Anmeldetag: 13. 10. 92
④3 Offenlegungstag: 14. 4. 94

23

DE 42 34 405 A 1

⑦1 Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦2 Erfinder:
Seidel, Kurt, 40589 Düsseldorf, DE; Müller, Reinhard,
Dr., 41812 Erkelenz, DE; Hollenberg, Detlef, Dr.,
40699 Erkrath, DE; Priebe, Christian, 42489 Wülfrath,
DE

⑤4 Haarbehandlungsmittel

⑤7 Durch Verwendung von Haarbehandlungsmitteln, die eine Kombination von kationischen Polymeren auf Cellulosebasis mit zwitterionischen Polymeren enthalten, läßt sich eine ausgezeichnete Nachkämmbarkeit der Haare und ein sehr gutes Lockenrückhaltevermögen erzielen.

DE 42 34 405 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 02. 94 408 015/363

15/54

BEST AVAILABLE COPY

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Zubereitungen zur Haarbehandlung mit einer speziellen Kombination von Polymeren.

Die Reinigung und Pflege der Haare ist ein wichtiger Bestandteil der menschlichen Körperpflege. Sowohl die Reinigung der Haare mit Shampoos als auch die dekorative Gestaltung der Frisur beispielsweise durch Färben oder Dauerwellen sind Eingriffe, die die natürliche Struktur und die Eigenschaften der Haare beeinflussen. So können anschließend an eine solche Behandlung beispielsweise die Naß- und Trockenkämmbarkeit des Haares, der Halt und die Fülle des Haares unbefriedigend sein oder die Haare einen erhöhten Spliß aufweisen.

Es ist daher seit langem üblich, die Haare einer speziellen Nachbehandlung zu unterziehen. Dabei werden, üblicherweise in Form einer Spülung, die Haare mit speziellen Wirkstoffen, beispielsweise quaternären Ammoniumsalzen oder speziellen Polymeren, behandelt. Durch diese Behandlung werden je nach Formulierung, Kämmbarkeit, Halt und Fülle der Haare verbessert und die Splißrate verringert.

Zusätze von kationischen Polymeren zu Haarbehandlungsmitteln führen in der Regel zu einer verbesserten Naß- und Trockenkämmbarkeit; Zusätze von amphoteren oder zwitterionischen Polymeren zu einer stark verbesserten Naßkämmbarkeit, während die Trockenkämmbarkeit meist nur wenig beeinflußt wird.

Weitere positive Effekte lassen sich häufig durch Kombination von mehreren Wirkstoffen aus unterschiedlichen Klassen erzielen. So ist beispielsweise aus der deutschen Offenlegungsschrift DE-A1-30 44 738 bekannt, Haarbehandlungsmittel mit einer Mischung aus amphoteren und kationischen Polymeren zu versehen.

Während die Verbesserung der Naßkämmbarkeit, d. h. eine Erniedrigung der Naßkämmarbeit, in allen Fällen gewünscht wird, sind die Verhältnisse bei der Trockenkämmbarkeit komplizierter. Niedrige Kämmarbeits-Werte charakterisieren zwar eine Verbesserung der Kämmbarkeit; wird die Kämmarbeit aber zu sehr erniedrigt, so verliert das Haar Fülle und Halt, so daß sich im Extremfall bestimmte Frisuren nicht mehr aufbauen lassen. Daher kann, vor allem bei komplexeren Frisuren, eine in bestimmten Grenzen erhöhte Trockenkämmarbeit durchaus gewünscht sein, um den Halt der Frisur zu verbessern.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß Mittel mit einer Kombination aus zwitterionischen Polymeren und bestimmten kationischen Polymeren die Eigenschaften der Haare in überraschend guter Weise verbessern.

Gegenstand der Erfindung sind daher wäßrige Zubereitungen zur Behandlung von Haaren, enthaltend neben üblichen kosmetischen Bestandteilen eine Kombination von kationischen und zwitterionischen Polymeren, dadurch gekennzeichnet, daß die kationischen Polymere Cellulose-Derivate sind und keine Imidazoliniumgruppen enthalten.

Bei den erfindungsgemäß verwendbaren kationischen Polymeren handelt es sich um Cellulose-Derivate.

Eine Klasse dieser Cellulose-Derivate stellen die Substanzen dar, die durch Modifizierung eines Cellulose-Grundkörpers mit kationischen Gruppen erhalten werden.

Beispiele für Cellulose-Grundkörper sind Cellulose, Methylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose.

Übliche kationische Gruppen sind quartären Stickstoff- oder Phosphoratom-Gruppen mit quartären Stickstoffatomen sind dabei bevorzugt. Die quartären Stickstoffatome können dabei sowohl 4 unterschiedliche oder z. T. gleiche Substituenten tragen, als auch Teil eines Ringsystems sein. Bevorzugte Substituenten sind Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Arylgruppen, Alkylarylgruppen, Cycloalkylgruppen, Alkoxyalkylgruppen und Alkoxyarylgruppen, Trialkylammoniumgruppen, insbesondere Trimethylammoniumgruppen, sind besonders bevorzugt. Die kationischen Gruppen können entweder direkt oder über Zwischengruppen mit dem Cellulose-Gerüst verbunden sein. Es sind solche Polymeren bevorzugt, bei denen die kationischen Gruppen über Alkylketten oder Alkoxyalkylgruppen mit dem Cellulosegrundgerüst verbunden sind. Bevorzugte Gegenionen zu den kationischen Gruppen sind Halogenid-, insbesondere Chlorid-, und Methosulfatgruppen.

Beispiele für solche Verbindungen sind die in der US-Patentschrift 3,472,840 beschriebenen Verbindungen, die unter der Bezeichnung Polymer JR[®] im Handel erhältlich sind.

Eine weitere Klasse von kationischen Cellulose-Derivaten bilden solche Verbindungen, die aus kationischen und nichtionischen Einheiten aufgebaut sind.

Die kationischen Einheiten können entsprechend den oben genannten kationischen Cellulose-Derivaten aufgebaut sein.

Die kationischen Einheiten können weiterhin Verbindungen sein, die neben mindestens einer kationischen Gruppe mindestens eine polymerisierbare Gruppe enthalten. Die polymerisierbare Gruppe ist bevorzugt eine Vinylgruppe. Die kationischen Gruppen sind bevorzugt die oben genannten Ammoniumgruppen. Solche kationischen Einheiten sind beispielsweise Diallyldimethylammoniumchlorid, Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid, mit Diethylsulfat quaternisiertes Dimethylaminomethacrylat und mit Diethylsulfat quaternisiertes Dimethylaminoethylmethacrylat.

Nichtionische Einheiten sind beispielsweise Cellulose, Methylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Vinylpyrrolidon, Vinylacetat, Acrylamid, Methacrylamid, Methylacrylat, Ethylacrylat, Methylmethacrylat und Ethylmethacrylat. Hydroxyethylcellulose ist eine bevorzugte nichtionische Einheit.

Beispiele für solche Copolymere sind die unter der Bezeichnung Celquat[®] erhältlichen Verbindungen.

Kationische Polymere, die Copolymere aus mindestens einer kationischen Einheit und mindestens einer nichtionischen Einheit sind, sind im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre bevorzugt. Besonders bevorzugt sind solche Copolymere, bei denen die nichtionische Einheit Hydroxyethylcellulose ist.

Celquat[®] 200, ein Copolymeres aus Hydroxyethylcellulose und Diallyldimethylammoniumchlorid, ist ein besonders bevorzugtes kationisches Polymer.

Unter "zwitterionischen Polymeren" werden solche Polymeren verstanden, die im Molekül quartäre Ammoniumgruppen und $-\text{COO}^-$ oder $-\text{SO}_3^-$ -Gruppen enthalten.

Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare zwitterionische Polymere sind die in der britischen Offenlegungsschrift 2 104 091, der europäischen Offenlegungsschrift 47 714, der europäischen Offenlegungsschrift 283 817 und der deutschen Offenlegungsschrift 28 17 369 genannten Verbindungen.

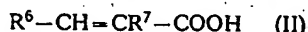
Besonders bevorzugt werden zwitterionische Polymere, die sich im wesentlichen zusammensetzen aus

α) Monomeren mit quartären Ammoniumgruppen der allgemeinen Formel (I),



in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff oder eine Methylgruppe und R^3 , R^4 und R^5 unabhängig voneinander für Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, X eine NH-Gruppe oder ein Sauerstoffatom, n eine ganze Zahl von 2 bis 5 und A^-) das Anion einer organischen oder anorganischen Säure ist und

β) monomeren Carbonsäuren der allgemeinen Formel (II),



in denen R^6 und R^7 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methylgruppen sind.

Diese Verbindungen können sowohl direkt als auch in Salzform, die durch Neutralisation der Polymerisate, beispielsweise mit einem Alkalihydroxid, erhalten wird, erfindungsgemäß eingesetzt werden. Bezüglich der Einzelheiten der Herstellung dieser Polymerisate wird ausdrücklich auf den Inhalt der deutschen Offenlegungsschrift 39 29 973 Bezug genommen.

Ganz besonders bevorzugt sind solche Polymeren auf Basis von Monomeren des Typs (α), bei denen R^3 , R^4 und R^5 Methylgruppen sind, X eine NH-Gruppe und A^-) ein Halogenid-, Methoxysulfat- oder Ethoxysulfat-Ion ist; Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid ist ein besonders bevorzugtes Monomeres (α). Als Monomeres (β) für die genannten Polymeren wird bevorzugt Acrylsäure oder ein Alkalisalz der Acrylsäure, insbesondere das Natriumsalz, verwendet.

Weiterhin sind solche zwitterionischen Polymere bevorzugt, bei denen die Zahl der Monomeren vom Typ (α) größer als die Zahl der Monomeren vom Typ (β) ist. Monomerenverhältnisse (α) : (β) größer als 1,5 sind besonders bevorzugt.

Sowohl kationische als auch zwitterionische Polymere sind in den erfindungsgemäßen Zubereitungen bevorzugt in Mengen von 0,01 – 10 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zubereitung, enthalten. Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-% sind besonders bevorzugt.

Zubereitungen, die kationische Polymere und zwitterionische Polymere in Mengenverhältnissen zwischen 5 : 1 und 1 : 1 enthalten, haben sich als besonders wirksam erwiesen.

Es wurde ferner gefunden, daß besonders gute Ergebnisse im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre erzielt werden, wenn die erfindungsgemäßen Zubereitungen zusätzlich ein Tensid enthalten. Es kann sich dabei um ein anionisches, kationisches, ampholytisches, zwitterionisches oder nichtionisches Tensid handeln.

Beispiele für die in den erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmitteln verwendbaren kationischen Tenside sind insbesondere quartäre Ammoniumverbindungen. Bevorzugt sind Ammoniumhalogenide wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyltrimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetylmethylammoniumchlorid. Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Tenside stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate dar.

Erfindungsgemäß geeignet sind kationische Silikonöle wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55 067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil[®]-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

Alkylamidoamine, insbesondere Fettsäureamidoamine wie das unter der Bezeichnung Tego Amid[®]S 18 erhältliche Stearylamidopropylmethylamin, zeichnen sich neben einer guten konditionierenden Wirkung speziell durch ihre gute biologische Abbaubarkeit aus.

Ebenfalls sehr gut biologisch abbaubar sind quaternäre Esterverbindungen, sogenannte "Esterquats", wie die unter dem Warenzeichen Stepanex[®] vertriebenen Dialkylammoniummethosulfate und Methyl-hydroxyalkyldialkoyloxyalkyl-ammoniummethosulfate.

Ein Beispiel für ein als kationisches Tensid einsetzbares quaternäres Zuckerderivat stellt das Handelsprodukt Glucquat[®] 100 dar, gemäß CTFA-Nomenklatur ein "Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride".

Besonders bevorzugte kationische Tenside sind Alkylamidoamine, quaternäre Esterverbindungen und quaternäre Zuckerderivate.

Als anionische Tenside eignen sich in erfindungsgemäßen Zubereitungen alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 10 bis 22 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykolether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete

anionische Tenside sind, jeweils in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 oder 3 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

- lineare Fettsäuren mit 10 bis 22 C-Atomen (Seifen),
- 5 — Ethercarbonsäuren der Formel $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-CH_2-COOH$, in der R eine lineare Alkylgruppe mit 10 bis 22 C-Atomen und $x = 0$ oder 1 bis 16 ist,
- Acylsarcoside mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acyltauride mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- 10 — Acylisethionate mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Sulfobernsteinsäuremono- und dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,
- lineare Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- lineare Alpha-Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- 15 — Alpha-Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alkylsulfate und Alkylpolyglykolethersulfate der Formel $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-OSO_3H$, in der R eine bevorzugt lineare Alkylgruppe mit 10 bis 18 C-Atomen und $x = 0$ oder 1 bis 12 ist,
- Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate gemäß DE-A-37 25 030,
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylen glykolether gemäß DE-A-37 23 354,
- 20 — Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6 Doppelbindungen gemäß DE-A-39 26 344,
- Ester der Weinsäure und Zitronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungsprodukte von etwa 2-15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen.

25 Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykolethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykolethergruppen im Molekül, sowie Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen.

30 Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine $-COO(-)$ oder $-SO_3(-)$ -Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinate, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammoniumglycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminoethyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C_8-C_{18} -Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine $-COOH-$ oder $-SO_3H-$ -Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C_{12-18} -Acylsarcosin.

45 Nichtionische Tenside enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykolethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykolethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise

- 50 — Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,
- $C_{12}-C_{22}$ -Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,
- 55 — C_8-C_{22} -Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga sowie
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl.

Bei den als Tenside eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so daß man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylkettenlängen erhält.

Bei den Tensiden, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingeeengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingeeengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide oder

-alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingengter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

Die Tensid-Menge, die in den erfindungsgemäßen Zubereitungen enthalten sein kann, hängt von der Art des Tensids und dem Verwendungszweck der Zubereitung ab.

Haarnachbehandlungsmittel enthalten bevorzugt kationische und/oder nichtionische Tenside, insbesondere in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zubereitung. Mengen zwischen 0,1 und 3 Gew.-% sind besonders bevorzugt.

Haarkuren enthalten ebenfalls bevorzugt kationische und/oder nichtionische Tenside, insbesondere in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zubereitung. Mengen zwischen 0,1 und 5 Gew.-% sind besonders bevorzugt.

Shampoos enthalten bevorzugt anionische Tenside, gewünschtenfalls in Kombination mit ampholytischen und/oder nichtionischen Tensiden, insbesondere in Mengen von 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zubereitung. Mengen zwischen 3 und 20 Gew.-% sind besonders bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen weisen bevorzugt pH-Werte von 2,5 bis 7, insbesondere von 3 bis 6, auf.

Shampoos, Haarnachbehandlungsmittel und Haarkuren sind bevorzugte erfindungsgemäße Zubereitungen. Gleichwohl kann es sich bei den Zubereitungen auch um Dauerwellpräparate, Färbemittel, Fönwellen und andere übliche Haarbehandlungsmittel handeln.

Die Zubereitungen können als wäßrige oder wäßrig-alkoholische Lösungen, Cremes, Lotionen, Gele, Emulsionen sowie anderen, in der Kosmetik üblichen Konfektionierungsformen formuliert sein.

Entsprechend der Art des Haarbehandlungsmittels und der Konfektionierungsform können die Zubereitungen alle bekannten weiteren Bestandteile enthalten.

Solche üblichen Bestandteile sind:

- nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Polysiloxane,
- anionische Polymere wie beispielsweise Polyacrylsäuren, vernetzte Polyacrylsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert-Butylacrylamid-Terpolymere,
- Verdickungsmittel wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate, Xanthan-Gum und Cellulose-Derivate,
- Strukturanten wie Glucose und Maleinsäure,
- haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecitin und Cephaline, sowie Silikonöle,
- Proteinhydrolysate, insbesondere Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Milcheiweiß-, Sojaprotein- und Weizenproteinhydrolysate, deren Kondensationsprodukte mit Fettsäuren sowie quaternisierte Proteinhydrolysate,
- Parfümöle, Dimethylisoborbid und Cyclodextrine,
- Lösungsvermittler, wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
- Farbstoffe,
- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine und Zink Omadine,
- weitere Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes,
- Wirkstoffe wie Panthenol, Allantoin, Pyrrolidincarbonsäuren und deren Salze, Pflanzenextrakte und Vitamine,
- Lichtschutzmittel,
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
- Fette und Wachse, wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs, Paraffine und Fettalkohole,
- Fettsäurealkanamide,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA und Phosphonsäuren,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate,
- Trübungsmittel wie Latex,
- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat,
- Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N₂O, Dimethylether, CO₂ und Luft sowie
- Antioxidantien,
- direktziehende Farbstoffe
- sogenannte Kuppler- und Entwicklerkomponenten als Oxidationsfarbstoffvorprodukte,
- Reduktionsmittel wie z. B. Thioglykolsäure und deren Derivate, Thiomilchsäure, Cysteamin, Thioäpfelsäure und α -Mercaptoethansulfonsäure,
- Oxidationsmittel wie Wasserstoffperoxid, Kaliumbromat und Natriumbromat.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Behandlung von Haaren mit einer erfindungsgemäßen Zubereitung.

Bevorzugt ist ein solches Verfahren, bei dem Zubereitungen mit der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombination auf das Haar aufgebracht werden und nach einer gewissen Einwirkzeit, die in der Regel zwischen einigen Sekunden und ca. 20 Minuten liegt, mit Wasser oder einem im wesentlichen Wasser enthaltenden Mittel wieder vom Haar abgespült werden.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Anwendungsbeispiele

Die Mengenangaben in den folgenden Beispielen sind Gew.-%.

1) Haarspülung

5	Stenol ^R 1618 ¹	3,0
10	Cutina ^R GMS ²	0,5
	Eumulgin ^R B 13	0,4
	Eumulgin ^R B 24	0,8
15	Eutanol ^R G5	1,0
	Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/ Acrylsäure-Copolymeres, mit Natronlauge neutralisiert (Polymer P1, gemäß DE 39 29 973)	0,2
20	Celquat ^{RL} 2006	1,0
25	Gafquat ^R 755-N ⁷	2,5
	Wasser	ad 100
30	1 C16/C18-Fettalkohol (HENKEL)	
	2 Glycerinmonostearat (CTFA-Bezeichnung: Glyceryl Stearate) (HENKEL)	
35	3 Cetylstearylalkohol mit ca. 12 Mol EO (CTFA-Bezeichnung: Cetareth-12) (HENKEL)	
	4 Cetylstearylalkohol mit ca. 20 Mol EO (CTFA-Bezeichnung: Cetareth-20) (HENKEL)	
40	5 Kondensationsprodukt aus gesättigten flüssigen Fettalkoholen, vorwiegend Decylalkohol, hergestellt nach der Guerbet-Reaktion (CTFA-Bezeichnung: Octyldodecanol) (HENKEL)	
45	6 Hydroxyethylcellulose/Diallyldimethylammoniumchlorid (95 % Aktivsubstanz; CTFA-Bezeichnung: Polyquaternium-4) (Delft National)	
50	7 Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat-Copolymer, mit Diethylsulfat quaterniert (19 % Aktivsubstanz in Wasser) (GAF)	
55		
60		
65		

2) Haarspülung

Stenol ^R 1618	1,8	
Tegoamid ^{RS} 188	1,6	5
1,2-Propylenglykol	1,0	
Zitronensäure	0,6	
Celquat ^{RL} 200	1,2	10
Polymer P1, gemäß DE 39 29 973	0,2	
Parfümöl, Wasser	ad 100	15

8. N,N-Dimethyl-N'-stearoyl-1,3-diamino-propan (CTFA-Bezeichnung: Stear-
amidopropyl Dimethylamin (GOLDSCHMIDT)

20

3) Haarspülung

Stenol ^R 1618	1,8	25
Stepantex ^R VS 909	1,8	
1,2-Propylenglykol	0,7	30
Zitronensäure	0,2	
Celquat ^{RL} 200	1,2	35
Polymer P1, gemäß DE 39 29 973	0,3	
Parfümöl, Farbstoff, Wasser	ad 100	40

9. N-Methyl-N(2-hydroxyethyl)-N,N-di(talgacyloxyethyl)ammoniummethosul-
fat (90% Aktivsubstanz in Isopropanol) (STEPAN)

45

50

55

60

65

4) Haarspülung

5	Steno ^R 1618	2,5
	Eumulgin ^{RB} 1	1,0
	Eumulgin ^{RB} 2	1,0
10	Cutina ^{RC} p10	1,0
	Eutanol ^{RG}	0,5
	Polawax ^{RGP} 20011	0,75
15	Abil ^R Quat 327012	0,5
	Dow Corning ^R 929-Emulsion13	2,6
	Polymer JRR40014	0,6
20	Polymer P1, gemäß DE 39 29 973	0,4
	Zitronensäure	0,02
25	Wasser	ad 100
10	Ester aus gesättigten, langkettigen Fettalkoholen und Fettsäuren,	
30	vornehmlich Palmitinsäurecetylesther (CTFA-Bezeichnung: Cetyl Palmi-	
	tate) (HENKEL)	
35	11 Stearylalkohol-Polyethylenglykolstearat-Gemisch (CTFA-Bezeichnung:	
	Stearyl Alkohol (and) PEG-Stearate) (CRODA)	
40	12 Diquaternäres Polymethylsiloxan (CTFA-Bezeichnung: Quaternium-80)	
	(GOLDSCHMIDT)	
45	13 amino-funktionelles Polydimethylsiloxan (35 % Aktivsubstanz) (DOW	
	CORNING)	
50	14 quaternierte Hydroxyethylcellulose (CTFA-Bezeichnung: Polyquaternium-	
55	10) (Union Carbide)	
60		
65		

5) Haarspülung

Rewoquat [®] RW 750015	1,1	
Lanette [®] R016	3,0	5
Eumulgin [®] RB 1	0,8	
Eumulgin [®] RB 2	1,6	10
Cutina [®] RGMS	0,5	
Eutanol [®] RG	1,0	
Polymer JR [®] R-12517	1,0	15
Polymer P1, gemäß DE 39 29 973	0,4	
Wasser	ad 100	20
15 1-Methyl-2-nortalgalkyl-3-talgfettsäure-amidoethyl-imidazoliniummetho- sulfat (ca. 75 % Aktivsubstanz) (REWO)		25
16 Gemisch höherer, gesättigter Fettaalkohole, vorwiegend Cetyl- und Stearylalkohol (CTFA-Bezeichnung: Cetearyl Alcohol) (HENKEL)		
17 quaternierte Hydroxyethylcellulose (CTFA-Bezeichnung: Polyquaternium-10) (Union Carbide)		30

35

40

45

50

55

60

65

6) Shampoo

	Texapon ^{RN} 25 ¹⁸	43,0
5	Dehyton ^{RK} 19	10,0
	Plantaren ^R -1200 ²⁰	4,0
	Euperlan ^{RPK} 3000 ²¹	1,6
10	Arquad ^R 316 ²²	0,5
	Celquat ^{RL} 200	1,2
15	Polymer P1, gemäß DE 39 29 973	0,2
	Glucamate ^{RDOE} 120 ²³	0,5
	Natriumchlorid	0,2
20	Wasser	ad 100
25	18 Natriumlauryl ethersulfat (ca. 28 % Aktivsubstanz; CTFA-Bezeichnung: Sodium Laureth Sulfate) (HENKEL)	
	19 Fettsäureamid-Derivat mit Betainstruktur der Formel	
30	$R-CONH(CH_2)_3N^+(CH_3)_2CH_2COO^-$ (ca. 30 % Aktivsubstanz; CTFA-Bezeichnung: Cocoamidopropyl Betaine) (HENKEL)	
35	20 C12-C16-Alkylglucosid mit Oligomerisationsgrad 1,4 (ca. 50 % Aktivsubstanz; CTFA-Bezeichnung: Lauryl Polyglycosid) (HENKEL)	
	21 Flüssige Dispersion von perlglanzgebenden Substanzen und Amphotensid	
40	(ca. 62 % Aktivsubstanz; CTFA-Bezeichnung: Glycol Distearate (and) Glycerin (and) Laureth-4 (and) Cocoamidopropyl Betaine) (HENKEL)	
	22 Tri-C16-alkylmethylammoniumchlorid (AKZO)	
45	23 ethoxyliertes Methylglucosid-dioleat (CTFA-Bezeichnung: PEG-120 Methyl Glucose Dioleate) (AMERCHOL)	

7) Shampoo

Texapon [®] RN 7024	21,0	
Plantaren [®] -1200	8,0	5
Genamin [®] RDSAC25	1,2	
Cutina [®] REGMS26	0,6	10
Polymer JRR-400	0,8	
Polymer P1, gemäß DE 39 29 973	0,3	
Antil [®] 141 liquid ²⁷	1,3	15
Natriumchlorid	0,2	
Wasser	ad 100	20
24 Natriumlauryl ethersulfat (ca. 72 % Aktivsubstanz) (HENKEL)		
25 Dimethyldistearylammoniumchlorid (HOECHST)		25
26 Ethylenglykolmonostearat (ca. 25-35% Monoester, 60-70% Diester; CTFA-Bezeichnung: Glycol Stearate) (HENKEL)		30
27 Polyoxyethylen-propylenglykoldioleat (40 % Aktivsubstanz; CTFA-Bezeichnung: Propylene Glycol (and) PEG-55 Propylene Glycol Oleate) (GOLDSCHMIDT)		35
		40
		45
		50
		55
		60
		65

8) Shampoo

5	Texapon [®] RK 14 S28	50,0
	Dehyton [®] RK	10,0
	Akypo [®] RLM 100 NV29	4,5
10	Cutina [®] RAGS30	2,0
	D-Panthenol	0,5
	Glucose	1,0
15	Salicylsäure	0,4
	Natriumchlorid	0,5
	Polymer P1, gemäß DE 39 29 973	0,6
20	Celquat [®] RL200	0,6
	Wasser	ad 100
25	28 Natriumlaurylmyristylethersulfat (ca. 28 % Aktivsubstanz; CTFA- Bezeichnung: Sodium Myreth Sulfate) (HENKEL)	
30	29 C12-14-Fettalkohol+10 Ethylenoxid-essigsäure-Natriumsalz (22 % Aktiv- substanz; CTFA-Bezeichnung: Sodium Laureth-11 Carboxylate) (CHEM-Y)	
35	30 Ethylenglykolstearat (ca. 5-15% Monoester, 85-95% Diester; CTFA-Be- zeichnung: Glycol Distearate) (HENKEL)	
40		
45		
50		
55		
60		
65		

9) Shampoo

Texapon [®] 14 S	25,0	
Texapon [®] RSB 331	7,5	5
Eucaro [®] RTA ³²	12,0	
Akypo [®] RRLM 100 NV	9,0	10
Dehyton [®] RAB 30 ³³	8,3	
Elfacos [®] RGT 282S ³⁴	0,5	
Natriumchlorid	0,5	15
Polymer P1, gemäß DE 39 29 973	0,6	
Polymer JRR-400	2,0	20
Wasser	ad 100	
31 Sulfobernsteinsäurehalbester auf Basis eines Alkylpolyglycolethers, Di-Na-Salz (ca. 40 % Aktivsubstanz; CTFA-Bezeichnung: Disodium Lau- rethsulfosuccinat) (HENKEL)		25
32 Laurylalkohol+7 Ethylenoxid-tartrat-Natriumsalz (ca. 25 % Aktivsub- stanz; CTFA-Bezeichnung: Sodium Laureth-7 Tartrate) (AUSICHEM)		30
33 Fettamin-Derivat mit Betainstruktur (ca. 30 % Aktivsubstanz; CTFA-Be- zeichnung: Coco-Betaine) (HENKEL)		35
34 Talgalkohol+60 Ethylenoxid-myristylether (CTFA-Bezeichnung: Talloweth- 60 Myristyl Glycol) (AKZO)		40
		45
		50
		55
		60
		65

DE 42 34 405 A1

10) Kurpackung (abspülbar)

5	Steno1R1618	3,0
	EumulginRB 1	0,5
	EumulginRB 2	0,5
10	CutinaRCp	1,0
	Eutano1RG	1,5
	Carbopol 98035	0,004
15	Dow CorningR929-Emulsion	2,9
	Polymer P1, gemäß DE 39 29 973	0,3
	CelquatRL200	2,0
20	Triethanloamin	0,09
	Wasser	ad 100

35 Polyacrylsäure (GOODRICH)

11) Kurpackung (auf dem Haar verbleibend)

35	CelquatRL 200	0,6
	Luvisko1RK3036	0,2
	D-Panthenol	0,5
	DehyquartRsp37	1,0
40	NutrilanRI38	1,0
	NatrosolR250 HR39	1,1
45	Polymer P1, gemäß DE 39 29 973	0,5
	Wasser	ad 100
50	36 Polyvinylpyrrolidon (95 % Aktivsubstanz; CTFA-Bezeichnung: PVP) (BASF)	
55	37 WäBrige Lösung von Oxyethylalkylammoniumphosphat (ca. 50 % Aktivsubstanz; CTFA-Bezeichnung: Quaternium-52) (HENKEL)	
60	38 Kollagenhydrolysat (ca. 39 % Aktivsubstanz; CTFA-Bezeichnung: Hydrolyzed Collagen) (HENKEL)	
65	39 Hydroxyethylcellulose (AQUALON)	

12) Färbecreme

C12-18-Fettalkohol	1,2	
Lanette [®] 0	4,0	5
Eumulgin [®] B 2	0,8	
Cutina [®] KD 1640	2,0	
Natriumsulfit	0,5	10
L(+)-Ascorbinsäure	0,5	
Ammoniumsulfat	0,5	15
1,2-Propylenglykol	1,2	
p-Aminophenol	0,35	
p-Toluyldiamin	0,85	20
2-Methylresorcin	0,14	
6-Methyl-m-aminophenol	0,42	25
Polymer P1, gemäß DE 39 29 973	0,5	
Celquat [®] RL200	1,5	
Ammoniak	1,5	30
Wasser	ad 100	

- 40 Fettsäuremono/diglycerid-Emulgator-Gemisch (CTFA-Bezeichnung: Tallow Glycerides (and) Glyceryl Stearate (and) Potassium Stearate) (HENKEL) 35

13) Entwickleremulsion für Färbecreme 12)

Texapon [®] RN 25	2,1	45
Wasserstoffperoxid (50%ig)	12,0	
Turpinal [®] SL41	1,7	
Latekol [®] LD42	12,0	50
Polymer P1, gemäß DE 39 29 973	0,1	
Polymer JRR-400	0,1	
Wasser	ad 100	55

- 41 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (60 % Aktivsubstanz; CTFA-Bezeichnung: Etidronic Acid) (HENKEL) 60

- 42 Acrylester-Methacrylsäure-Copolymer (25 % Aktivsubstanz) (BASF) 65

Die Färbecreme hatte einen pH-Wert von 10,0. Sie bewirkte eine intensive rote Tönung des Haares.

14) Tönungsshampoo

	Texapon ^{RN} 70	14,0
5	Dehyton ^{RK}	10,0
	Akypo ^{RRLM} 45 NV43	14,7
	Plantaren ^R -1200	4,0
10	Cremophor ^{RRH} 4044	0,8
	Farbstoff C.I. 12 719	0,02
15	Farbstoff C.I. 12 251	0,02
	Farbstoff C.I. 12 250	0,04
	Farbstoff C.I. 56 059	0,03
20	PHB-Ester	0,25
	Celquat ^{RL} 200	0,8
25	Polymer P1, gemäß DE 39 29 973	0,2
	Parfümöl	q.s.
	Wasser	ad 100
30		
43	Laurylalkohol+4,5 Ethylenoxid-essigsäure-Natriumsalz (20,4 % Aktiv-	
	substanz) (CHEM-Y)	
35	44 Rizinus-Öl, hydriert + 45 Ethylenoxid (CTFA-Bezeichnung: PEG-40	
	Hydrogenated Castor Oil) (BASF)	

40 Beim Waschen der Haare mit diesem Tönungs-Shampoo erhalten diese einen glänzenden, hellblonden Farb-

45

50

55

60

65

15) Cremedauerwelle

Wellcreme:

Plantaren ^R -800 ⁴⁵	5,0	5
Thioglykolsäure	8,0	
Turpinal ^R SL	0,5	
Ammoniak (25%ig)	7,3	10
Ammoniumcarbonat	3,0	
Cetyl/Stearyl-Alkohol	5,0	15
Guerbet-Alkohol	4,0	
Celquat ^{RL} 200	1,2	
Polymer P1, gemäß DE 39 29 973	1,0	20
Parfümöl	q.s.	
Wasser	ad 100	25

- 45 C8-C10-Alkylglucosid mit Oligomerisationsgrad 1,6 (ca. 60% Aktivsubstanz) (HENKEL)

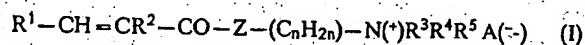
30

Fixierlösung:

Plantaren ^R -800	5,0	35
gehärtetes Rizinusöl	2,0	
Kaliumbromat	3,5	
Nitrilotriessigsäure	0,3	40
Zitronensäure	0,2	
Polymer P1, gemäß DE 39 29 973	0,4	45
Polymer JRR-400	1,0	
Parfümöl	q.s.	
Wasser	ad 100	50

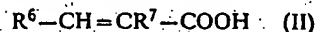
Patentansprüche

1. Wäßrige Zubereitung zur Behandlung von Haaren, enthaltend neben üblichen kosmetischen Bestandteilen eine Kombination von kationischen und zwitterionischen Polymeren, dadurch gekennzeichnet, daß die kationischen Polymere Cellulose-Derivate sind und keine Imidazoliniumgruppen enthalten.
2. Zubereitung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das kationische Polymere ein Copolymeres aus mindestens einer kationischen Einheit und mindestens einer nichtionischen Einheit ist.
3. Zubereitung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die nichtionische Einheit Hydroxyethylcellulose ist.
4. Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sich die zwitterionischen Polymeren im wesentlichen zusammensetzen aus
- a) Monomeren mit quartären Ammoniumgruppen der allgemeinen Formel (I),



in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff oder eine Methylgruppe und R^3 , R^4 und R^5 unabhängig voneinander für Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Z eine NH-Gruppe oder ein Sauerstoffatom, n eine ganze Zahl von 2 bis 5 und $A(-)$ das Anion einer organischen oder anorganischen Säure ist und

β) monomeren Carbonsäuren der allgemeinen Formel (II),



in denen R^6 und R^7 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methylgruppen sind, oder Alkali-, Erdalkali-, Aluminium- oder Ammoniumsalzen dieser Säuren.

5. Zubereitung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Monomere des Typs (α) Acrylamidopropyl-trimethyl-ammoniumchlorid und das Monomere des Typs (β) Acrylsäure oder ein Alkalisalz, insbesondere das Natriumsalz, der Acrylsäure ist.

6. Zubereitung nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß im zwitterionischen Polymer die Zahl der Monomeren vom Typ (α) größer als die Zahl der Monomeren vom Typ (β) ist.

7. Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie

- 0,01 — 10, insbesondere 0,01 bis 5 Gew.-%, an zwitterionischen Polymeren und
- 0,01 — 10, insbesondere 0,01 bis 5 Gew.-%, an kationischen Polymeren,

jeweils bezogen auf die gesamte Zubereitung, enthält.

8. Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich ein Tensid enthält.

9. Zubereitung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Tensid ein kationisches und/oder nichtionisches Tensid ist.

10. Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Zubereitung einen pH-Wert zwischen 2,5 und 7, insbesondere zwischen 3,0 und 6,0 aufweist.

11. Verfahren zur Behandlung von Haaren, dadurch gekennzeichnet, daß eine Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 10 auf das Haar aufgebracht wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Haar anschließend mit Wasser oder einem im wesentlichen Wasser enthaltenden Mittel gespült wird.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.